

Rec'd PCT/PTO

20 APR 2005

PCT/JP03/14051

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

04.11.03

10/533254

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年11月14日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-330870  
[ST. 10/C]: [JP2002-330870]

出 願 人  
Applicant(s): JSR株式会社

RECEIVED	
19 DEC 2003	
WIPO	PCT

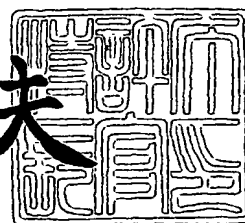
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2003年12月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願  
【整理番号】 JS14022  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 G03F 7/033  
【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 石井 寛之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 藤原 考一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 山口 宙志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 西村 幸生

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代表者】 吉田 淑則

【代理人】

【識別番号】 100100251

【弁理士】

【氏名又は名称】 和気 操

【電話番号】 0594-24-3644

**【先の出願に基づく優先権主張】****【出願番号】** 特願2002-320697**【出願日】** 平成14年11月 5日**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 045779**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【物件名】** 委任状 1**【援用の表示】** 同日提出の包括委任状を援用する。**【プルーフの要否】** 要

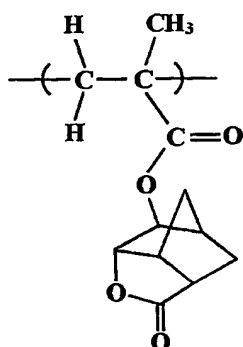
【書類名】 明細書

【発明の名称】 アクリル系共重合体および感放射線性樹脂組成物

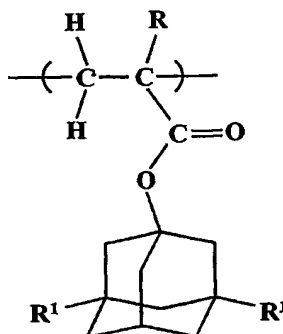
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式（1）、式（2）および式（3）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とするアクリル系共重合体。

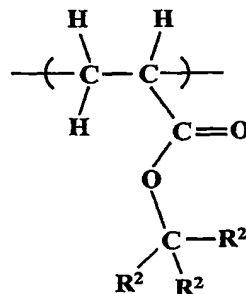
【化1】



(1)



(2)



(3)

（式（2）において、Rは水素原子またはメチル基を表し、R<sup>1</sup>は相互に独立に水素原子、水酸基、または-COOR<sup>3</sup>基を表し、少なくとも一つのR<sup>1</sup>が水素原子ではなく、R<sup>3</sup>が水素原子あるいは炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数3～20の脂環式のアルキル基を表し、式（3）において、R<sup>2</sup>は相互に独立に炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、かつR<sup>2</sup>の少なくとも1つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つのR<sup>2</sup>が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りのR<sup>2</sup>が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を表す。）

【請求項2】 アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸的作用によりアルカリ可溶性となる酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物であって、前記酸解離性基含有樹脂が請求項1記載のアクリル系共重合体であることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、感放射線性樹脂組成物に関し、特にKrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用できる感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近ではArFエキシマレーザー（波長193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長157nm）等を用いた200nm程度以下のレベルでの微細加工が可能なりソグラフィ技術が必要とされている。このようなエキシマレーザーによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射により酸を発生する成分である酸発生剤とによる化学増幅効果を利用した化学増幅型感放射線性組成物が数多く提案されている。

例えば、感放射線性樹脂組成物に使用できる重合体として、ラクトン構造を有する（メタ）アクリレート重合体（特許文献1参照）、特定の構造で表される脂環式基を有しかつその環骨格を構成する炭素原子の1個が適当な低級アルキル基で置換された部分を有する脱保護基あるいはその環骨格が他原子を1個以上経由してエステル結合している脱保護基を備えた化合物（特許文献2参照）、2-アルキル-2-アダマンチル基、または1-アダマンタン-1-アルキルアダマンチル基で保護されたアルカリ可溶性を有し、それ自身ではアルカリに不溶または難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂と特定のスルホニウム塩系酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物（特許文献3参照）。特定の基板密着性脂環式エステルと特定の脂環式骨格を有する酸脱離性のエステルに、第3成分として上記2成分の中間の極性を持つ特定の脂環式エステルを加えて3元共重合させたフォトレジスト用高分子化合物（特許文献4参照）、同じく脂環式骨格を有する特定構造の3種の単量体ユニットを特定の割合で含む樹脂（

特許文献5参照)等が知られている。

【0003】

【特許文献1】

特許第3042618号公報(特許請求の範囲)

【特許文献2】

特開平9-73173号公報(段落[0137])

【特許文献3】

特開2002-156750号公報(段落[0008])

【特許文献4】

特開2002-145955号公報(段落[0008]および[0009])

【特許文献5】

特開2002-201232号公報(段落[0009]および[0010])

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、半導体分野において、従来より高い集積度が求められるようになると、レジストである感放射線性樹脂組成物はより優れた解像度が必要とされるようになってきた。解像度を向上させ、形成されるパターン形状をより正確に描画するために、感放射線性樹脂組成物は種々組み合わせて使用されるようになる。例えば、コンタクトホール形成とライン描画とを別々の感放射線性樹脂組成物を使用する場合がある。あるいは製造工程数を少なくするために一つの感放射線性樹脂組成物を使用する場合がある。また、より狭い径のコンタクトホールを形成するために、現像後のポストバークによりコンタクトホールパターンサイズを縮小させるサーマルフロー技術が用いられているが、ArFエキシマレーザー(波長193nm)、F<sub>2</sub>エキシマレーザー(波長157nm)等を用いた200nm程度以下で使用される感放射線性樹脂組成物では、サーマルフロー技術に適した感放射線性樹脂組成物がないという問題がある。特に、コンタクトホールがより狭くなり、ラインスペースが狭くなると僅かなエッチング時の荒れが解像度に悪影響を及ぼすという問題がある。

本発明は、このような問題に対処するためになされたもので、特定の構造を有

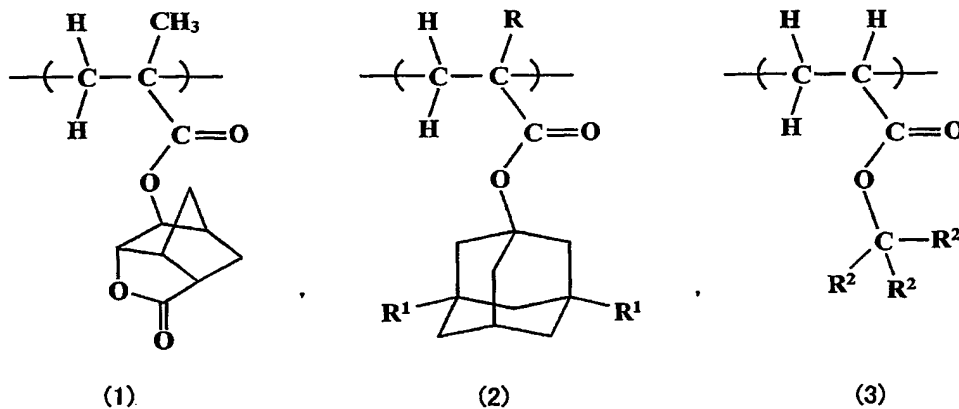
するアクリル系共重合体、およびこの重合体を用いることにより、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れ、特に、コンタクトホールおよびラインスペース形成に優れる感放射線性樹脂組成物の提供を目的とする。

# 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明のアクリル系共重合体は、下記式（１）、式（２）および式（３）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする。

## 【化２】



式（２）において、 $R$ は水素原子またはメチル基を表し、 $R^1$ は相互に独立に水素原子、水酸基、または $-COOR^3$ 基を表し、少なくとも一つの $R^1$ が水素原子ではなく、 $R^3$ が水素原子あるいは炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数３～２０の脂環式アルキル基を表し、式（３）において、 $R^2$ は相互に独立に炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、かつ $R^2$ の少なくとも１つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか２つの $R^2$ が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数４～２０の２価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの $R^2$ が炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を表す。

# 【0006】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ可溶性となる酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有し、該酸解離性基含有樹脂が上記式（１）、式（２）および式（３）で表される繰り返し単位を含むアクリル系共重合体であることを特徴とする。

#### 【0007】

微細加工を必要とするリソグラフィ技術において、代表的なリソグラフィ工程としてラインアンドスペースおよびコンタクトホール形成工程がある。微細加工が必要になるにつれ、必ずしも両者を同一の感放射線性樹脂組成物でまかなえない状況になってきている。レジストとしての解像性能を追求した場合に、ラインアンドスペースはパターン全体の形状を重視し、コンタクトホールはパターン上部の形状を重視するためであると考えられている。これらの問題を克服するために種々検討した結果、メタアクリル酸系繰り返し単位とアクリル酸系繰り返し単位との両方を含有することにより、ラインアンドスペースおよびコンタクトホール形成において同一の感放射線性樹脂組成物にて良好なパターン形状が得られることが分かり、かつ広いプロセスマージンが得られることを見出した。また、繰り返し単位（３）として、 $-C(R^2)_3$ を特定の官能基側鎖に選択することで、今後微細化が進んだ場合に問題となる放射線処理後の加熱処理温度依存性も良好となることを見出した。本発明はこのような知見に基づくものである。

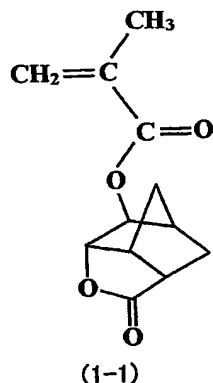
#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

重合体主鎖を形成する式（１）で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式（１－１）で表されるメタアクリル酸エステルが挙げられる。



## 【化3】



## 【0009】

式(2)において、Rは水素原子またはメチル基を表し、 $R^1$ は相互に独立に水素原子、水酸基、または $-COOR^3$ 基を表す。ただし、少なくとも一つの $R^1$ が水素原子ではない。

$-COOR^3$ 基における $R^3$ としては、水素原子あるいは炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数3～20の脂環式のアルキル基を表す。

炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基を例示できる。

炭素数3～20の脂環式のアルキル基としては、 $-C_nH_{2n-1}$  ( $n$ は3～20の整数)で表されるシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が、また、多環型脂環式アルキル基、例えば、ビスクロ[2.2.1]ヘプチル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル基、テトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカニル基、アダマンチル基等、または、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上でシクロアルキル基または多環型脂環式アルキル基の一部を置換した基等が挙げられる。

## 【0010】

重合体主鎖を形成する式(2)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体の中で好ましい単量体を以下に挙げる。

(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3, 5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-シアノアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-カルボキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-シアノアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3, 5-ジシアノアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-シアノ-5-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-シアノ-5-カルボキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-シアノ-5-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-カルボキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3, 5-ジカルボキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-カルボキシル-5-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-カルボキシル-5-シアノアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-カルボキシル-5-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3, 5-ジメトキシカルボニルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-メトキシカルボニル-5-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-メトキシカルボニル-5-シアノアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-メトキシカルボニル-5-カルボキシアダマンタン-1-イルエステル等が挙げられる。

#### 【0011】

重合体主鎖を形成する式(2)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体の中で特に好適な単量体としては、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3, 5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-シアノアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-カルボキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3, 5-ジカルボキシアダマンタン-1-イルエステル、(

メタ) アクリル酸 3-カルボキシルー 5-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸 3-メトキシカルボニルー 5-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル等が挙げられる。

#### 【0012】

式(3)において、 $R^2$ の炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、または少なくとも1つが脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つの $R^2$ が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体としては、例えばビシクロ[2.2.1]ヘプタン、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン、テトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；これら脂環族環からなる基を例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等が挙げられる。

また、 $R^2$ の1価または2価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；オキシ基（即ち、=O基）；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシル基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～5のシアノアルキル基等の置換基を1種以上あるいは1個以上有する基が挙げられる。

これらの置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

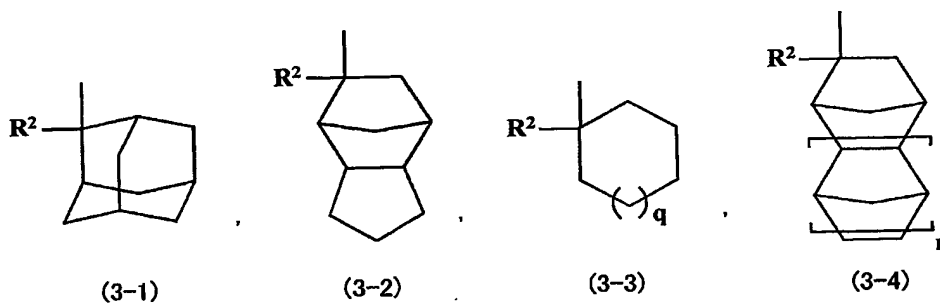
また、 $R^2$ の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例

えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*2*-メチルプロピル基、*1*-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基が好ましい。

【0013】

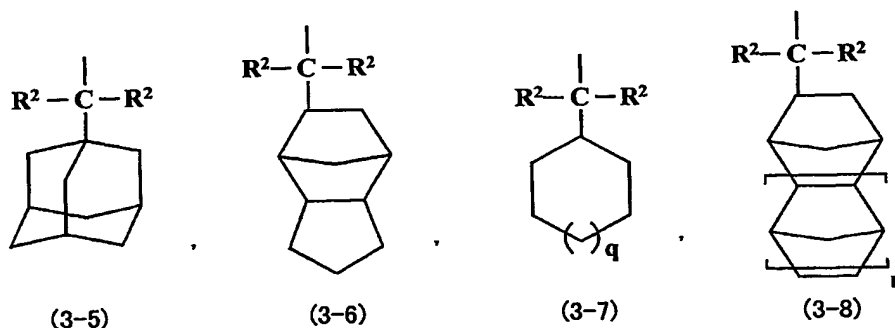
2つの $R^2$ が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成している基の中で好ましい基としては、例えば下記式(3-1)～(3-4)で表される基が挙げられる。なお、各式中の $R^2$ は、脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成する同一炭素に結合して、該炭素が主鎖あるいは側鎖の酸素に結合している形態を表している。 $q$ および $r$ は0～2の整数を表す。

【化4】



また、各 $R^2$ が互いに独立に、少なくとも1つの $R^2$ が1価の炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基形成した場合の好ましい骨格としては、例えば下記式(3-5)～(3-8)で表される基が挙げられる。 $q$ および $r$ は0～2の整数を表す。

【化5】



これら、 $R^2$ が形成する1価の官能基側鎖としては、例えば以下の基が挙げられる。但し、以下に挙げる例示は、エステル結合の酸素に結合する $-C(R^2)_3$ を表したものである。

1-メチル-1-シクロペンチル基、1-エチル-1-シクロペンチル基、1-n-プロピル-1-シクロペンチル基、1-i-プロピル-1-シクロペンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基、1-n-プロピル-1-シクロヘキシル基、1-i-プロピル-1-シクロヘキシル基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エチルチルアダマンタン-2-イル基、2-エチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-n-プロピルアダマンタン-2-イル基、2-n-プロピル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-イソプロピルアダマンタン-2-イル基、2-イソプロピル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-イル基、2-エチルビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-イル基、8-メチルトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカー-8-イル基、8-エチルトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカー-8-イル基、4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカー-4-イル基、4-エチルテトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカー-4-イル基、1-(ビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-イル)-1-メチルエチル基、1-(トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカー-8-イル)-1-メチルエチル基、1-(テトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]デカー-4-イル)-1-メチルエチル基、1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル基、1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル基、1,1-ジシクロヘキシルエチル基、1,1-ジ(ビスクロ[2.2.1]ヘプター-2-イル)エチル基、1,1-ジ(トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカー-8-イル)エチル基、1,1-ジ(テトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカー-4-イル)エチル基、1,1-ジ(アダマンタン-1-イル)エチル基等が挙げられる。

また、上記の中で特に好ましい官能基側鎖 $-C(R^2)_3$ としては、1-メチルシクロペンチル基、1-エチル-1-シクロペンチル基、1-メチル-1-シク

ロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基が挙げられる。

【0014】

また、重合体主鎖を形成する式(3)で表される繰り返し単位を与える単量体として好適な例を以下に挙げる。

アクリル酸1-メチル-1-シクロペンチルエステル、アクリル酸1-エチル-1-シクロペンチルエステル、アクリル酸1-n-プロピル-1-シクロペンチルエステル、アクリル酸1-i-プロピル-1-シクロペンチルエステル、アクリル酸1-メチル-1-シクロヘキシルエステル、アクリル酸1-エチル-1-シクロヘキシルエステル、アクリル酸1-n-プロピル-1-シクロヘキシルエステル、アクリル酸1-i-プロピル-1-シクロヘキシルエステル、アクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イルエステル、アクリル酸2-メチル3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル、アクリル酸2-エチルアダマンタン-2-イルエステル、アクリル酸2-エチル3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル、アクリル酸2-n-プロピル-アダマンタン-2-イルエステル、アクリル酸2-n-プロピル3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル、アクリル酸2-イソプロピルアダマンタン-2-イルエステル、アクリル酸2-イソプロピル3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル、アクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イルエステル、アクリル酸2-メチルビスシクロ[2.2.1]ヘプター-2-イルエステル、アクリル酸2-エチルビスシクロ[2.2.1]ヘプター-2-イルエステル、アクリル酸8-メチルトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカー-8-イルエステル、アクリル酸8-エチルトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカー-8-イルエステル、アクリル酸4-メチルトetraシクロ[6.2.1.13,6.0<sup>2,7</sup>]ドデカー-4-イルエステル、アクリル酸4-エチルトetraシクロ[6.2.1.13,6.0<sup>2,7</sup>]ドデカー-4-イルエステル、アクリル酸1-(ビスシクロ[2.2.1]ヘプター-2-イル)-1-メチルエステル、アクリル酸1-(トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカー-8-イル)-1-メチルエステル、アクリル酸1-(テトラシクロ[6.2.1.13,6.0<sup>2,7</sup>]ドデカー-4-イル)-1-メチルエチルエステル、アクリル酸1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルエステル、アクリル酸1-(3-ヒドロキシ

アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルエステル、アクリル酸1, 1-ジシクロヘキシルエチルエステル、アクリル酸1, 1-ジ(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター-2-イル)エチルエステル、アクリル酸1, 1-ジ(トリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>]デカー-8-イル)エチルエステル、アクリル酸1, 1-ジ(テトラシクロ[6. 2. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>]ドデカー-4-イル)エチルエステル、アクリル酸1, 1-ジ(アダマンタン-1-イル)エチルエステルが挙げられる。

#### 【0015】

上記重合体主鎖を形成する式(3)で表される繰り返し単位を与える単量体の中で、特に好適な単量体としては、アクリル酸1-メチル-1-シクロペンチルエステル、アクリル酸1-エチル-1-シクロペンチルエステル、アクリル酸1-n-プロピル-1-シクロペンチルエステル、アクリル酸1-メチル-1-シクロヘキシルエステル、アクリル酸1-エチル-1-シクロヘキシルエステルが挙げられる。これらは単独でも混合しても使用できる。

#### 【0016】

本発明のアクリル系共重合体は、上記繰り返し単位(1)、繰り返し単位(2)および繰り返し単位(3)以外にさらに他の繰り返し単位を含むことができる。他の繰り返し単位を与える単量体としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 2-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等の多官能性単量体が挙げられる。

#### 【0017】

本発明のアクリル系共重合体は、上記繰り返し単位(1)、繰り返し単位(2)

）および繰返し単位（３）で構成することが好ましく、その配合割合は、全繰返し単位に対して、繰返し単位（１）が２０～７０モル％、好ましくは３０～６０モル％；繰返し単位（２）が５～４０モル％、好ましくは５～２５モル％；繰返し単位（３）が２０～５０モル％、好ましくは３０～４５モル％である。

繰返し単位（１）の含有率が２０モル％未満では、レジストとしての現像性が悪化する傾向にあり、繰返し単位（１）の含有率が７０モル％をこえると解像性の劣化およびレジスト溶媒への溶解性が低下する傾向にある。

繰返し単位（２）の含有率が５モル％未満では、レジストとしての解像性が低下する傾向にあり、繰返し単位（２）の含有率が４０モル％をこえるとレジストとしての現像性が悪化する傾向にある。

繰返し単位（３）の含有率が２０モル％未満では、解像性が低下する傾向にあり、繰返し単位（３）の含有率が５０モル％をこえると現像性が悪化する傾向にある。

#### 【００１８】

本発明のアクリル系共重合体は、例えば、各繰返し単位に対応する単量体の混合物を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造できる。

上記重合に使用される溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｉ－ブチル、プロピオン酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の飽和カルボン酸エステル類；γ－ブチロラクトン等のアルキルラクトン類；２－ブタノン、２－ヘプタノン、メチルイソブチルケトン等のアルキルケトン類；シクロヘキサノン等のシクロアルキルケトン類；２－プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類等が挙げられる。

これらの溶媒は、単独でまたは２種以上を混合して使用できる。

また、上記重合における反応温度は、通常、４０～１２０℃、好ましくは５０



～100℃であり、反応時間は、通常、1～48時間、好ましくは1～24時間である。

#### 【0019】

本発明のアクリル系共重合体は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が既定値以下、例えばHPLCで0.1重量%等であることが好ましく、それにより、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善できるだけでなく、液中異物や感度等の経時変化がないレジストが得られる。

アクリル系共重合体の精製法としては、例えば以下の方法が挙げられる。金属等の不純物を除去する方法としては、ゼータ電位フィルターを用いて樹脂溶液中の金属を吸着させる方法や蔞酸やスルホン酸等の酸性水溶液で樹脂溶液を洗浄することで金属をキレート状態にして除去する方法等が挙げられる。また、残留単量体やオリゴマー成分を規定値以下に除去する方法としては、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外口過等の溶液状態での精製方法や、アクリル系共重合体溶液を貧溶媒へ滴下することで重合体を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法や口別した重合体スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法がある。また、これらの方法を組み合わせることもできる。上記再沈澱法に用いられる貧溶媒としては、精製するアクリル系共重合体の物性等に左右され一概には例示することはできない。適宜、貧溶媒は選定されるものである。

#### 【0020】

アクリル系共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によるポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「 $M_w$ 」という。）は、通常、1,000～300,000、好ましくは2,000～200,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。この場合、アクリル系共重合体の $M_w$ が1,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方300,000をこえると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。

また、アクリル系共重合体の $M_w$ とゲルパーミエーションクロマトグラフィ（

GPC) によるポリスチレン換算数平均分子量 (以下、「M<sub>n</sub>」という。) との比 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) は、通常、1～5、好ましくは1～3である。

#### 【0021】

本発明において、アクリル系共重合体は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。

また、このアクリル系共重合体はアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であるが、酸の作用によりアルカリ可溶性となる。そのため、感放射線性樹脂組成物に用いられる酸解離性基含有樹脂として好適である。

#### 【0022】

上記アクリル系共重合体を酸解離性基含有樹脂として用い、放射線の照射により酸を発生する成分である酸発生剤と組み合わせることにより感放射線性樹脂組成物が得られる。

酸発生剤としては、スルホニウム塩やヨードニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、ジスルホン類やジアゾメタンスルホン類等のスルホン化合物を挙げることができる。

酸発生剤として好ましいものとしては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプター2-イル1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムN,N'-ビス(ノナフルオロー $n$ -ブタンスルホニル)イミデート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート等のトリフェニルスルホニウム塩化合物；

#### 【0023】

4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェ

ニルスルホニウム 2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム 2- (3-テトラシクロ [4. 4. 0. 12,5. 17,10] ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム N, N'-ビス (ノナフルオロー n-ブタンスルホニル) イミデート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート等の 4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物 ;

#### 【0024】

4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロー n-オクタンスルホネート、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム 2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム 2- (3-テトラシクロ [4. 4. 0. 12,5. 17,10] ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム N, N'-ビス (ノナフルオロー n-ブタンスルホニル) イミデート、4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート等の 4-t-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物 ;

#### 【0025】

トリ (4-t-ブチルフェニル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ (4-t-ブチルフェニル) スルホニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、トリ (4-t-ブチルフェニル) スルホニウムパーフルオロー n-オクタンスルホネート、トリ (4-t-ブチルフェニル) スルホニウム 2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリ (4-t-ブチルフェニル) スルホニウム 2- (3-テトラシクロ [4. 4. 0. 12,5. 17,10] ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、トリ (4-t-ブチルフェニル) スルホニウム N, N'-ビス (

ノナフルオロー $n$ -ブタンスルホニル) イミデート、トリ (4- $t$ -ブチルフェニル) スルホニウムカンファースルホネート等のトリ (4- $t$ -ブチルフェニル) スルホニウム塩化合物;

**【0026】**

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2- (3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム $N, N'$ -ビス (ノナフルオロー $n$ -ブタンスルホニル) イミデート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート等のジフェニルヨードニウム塩化合物;

**【0027】**

ビス (4- $t$ -ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (4- $t$ -ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、ビス (4- $t$ -ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロー $n$ -オクタンスルホネート、ビス (4- $t$ -ブチルフェニル) ヨードニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス (4- $t$ -ブチルフェニル) ヨードニウム2- (3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、ビス (4- $t$ -ブチルフェニル) ヨードニウム $N, N'$ -ビス (ノナフルオロー $n$ -ブタンスルホニル) イミデート、ビス (4- $t$ -ブチルフェニル) ヨードニウムカンファースルホネート等のビス (4- $t$ -ブチルフェニル) ヨードニウム塩化合物;

**【0028】**

1- (4- $n$ -ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- (4- $n$ -ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー $n$ -ブタンスルホネート、1-

(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-(3-テトラシクロ [4. 4. 0. 12,5. 17,10] ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムN, N'-ビス (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル) イミデート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート等の1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム塩化合物；

**【0029】**

1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-(3-テトラシクロ [4. 4. 0. 12,5. 17,10] ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムN, N'-ビス (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル) イミデート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート等の1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム塩化合物；

**【0030】**

N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(パーフルオロ-

n-オクタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2-(3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド等のスクシンイミド類化合物;

### 【0031】

N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-(3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド等のビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド類化合物等が挙げられる。

### 【0032】

本発明において、酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。酸発生剤の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、アクリル系重合体100重量部に対して、通常、0.1~20重量部、好ましくは0.1~7重量部である。この場合、酸発生剤の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方10重量部をこえると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

### 【0033】

本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸拡散制御剤、酸解離性基を有する脂環族添加剤、酸解離性基を有しない脂環族添加剤、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合できる。

上記酸拡散制御剤は、照射により酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非照射領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。

このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、照射から現像処理までの引き置き時間（PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

上記酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の照射や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

#### 【0034】

このような含窒素有機化合物としては、「3級アミン化合物」、「アミド基含有化合物」、「4級アンモニウムヒドロキシド化合物」、「含窒素複素環化合物」等が挙げられる。

「3級アミン化合物」としては、例えば、トリエチルアミン、トリー $n$ -プロピルアミン、トリー $n$ -ブチルアミン、トリー $n$ -ペンチルアミン、トリー $n$ -ヘキシルアミン、トリー $n$ -ヘプチルアミン、トリー $n$ -オクチルアミン、トリー $n$ -ノニルアミン、トリー $n$ -デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ（シクロ）アルキルアミン類；アニリン、 $N$ -メチルアニリン、 $N$ ， $N$ -ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、2，6-ジメチルアニリン、2，6-ジイソプロピルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類；トリエタノールアミン、ジエタノールアニリンなどのアルカノールアミン類； $N$ ， $N$ ， $N'$ ， $N'$ -テトラメチルエチレンジアミン、 $N$ ， $N$ ， $N'$ ， $N'$ -テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、1，3-ビス〔1-（4-アミ

ノフェニル) - 1 - メチルエチル] ベンゼンテトラメチレンジアミン、2, 2 - ビス (4 - アミノフェニル) プロパン、2 - (3 - アミノフェニル) - 2 - (4 - アミノフェニル) プロパン、2 - (4 - アミノフェニル) - 2 - (3 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (4 - アミノフェニル) - 2 - (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 4 - ビス [1 - (4 - アミノフェニル) - 1 - メチルエチル] ベンゼン、1, 3 - ビス [1 - (4 - アミノフェニル) - 1 - メチルエチル] ベンゼン、ビス (2 - ジメチルアミノエチル) エーテル、ビス (2 - ジエチルアミノエチル) エーテル等が挙げられる。

### 【0035】

「アミド基含有化合物」としては、例えば、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - オクチルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - ノニルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - デシルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - 1 - アダマンチルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - N - メチル - 1 - アダマンチルアミン、N, N - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1 - アダマンチルアミン、N, N - ジ - t - ブトキシカルボニル - N - メチル - 1 - アダマンチルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラ - t - ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 7 - ジアミノヘプタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 8 - ジアミノオクタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 9 - ジアミノノナン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 10 - ジアミノデカン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 12 - ジアミノドデカン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N - t - ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N - t - ブトキシカルボニル - 2 - メチルベンズイミダゾール、N - t - ブトキシカルボニル - 2 - フェニルベンズイミダゾール等のN - t - ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、プロピオンアミ



ド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

#### 【0036】

「4級アンモニウムヒドロキシド化合物」としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

「含窒素複素環化合物」としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3-ピペリジノー1, 2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等が挙げられる。

#### 【0037】

上記含窒素複素環化合物のうち、3級アミン化合物、アミド基含有化合物、含窒素複素環化合物が好ましく、また、アミド基含有化合物の中ではN-tert-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物が好ましく、含窒素複素環化合物の中ではイミダゾール類が好ましい。

#### 【0038】

上記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。酸拡散制御剤の配合量は、アクリル系重合体100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部をこえると、レジストとしての感度および放射線照射部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が

0.001重量部未満であると、プロセス条件によってはレジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

#### 【0039】

また、酸解離性基を有する脂環族添加剤、または酸解離性基を有しない脂環族添加剤は、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す成分である。

このような脂環族添加剤としては、例えば、1-アダマンタンカルボン酸 $\alpha$ -ブチル、1-アダマンタンカルボン酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、1-アダマンタンカルボン酸 $\alpha$ -ブチロラクトンエステル、1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ- $\alpha$ -ブチル、1-アダマンタン酢酸 $\alpha$ -ブチル、1-アダマンタン酢酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、1,3-アダマンタンジ酢酸ジ- $\alpha$ -ブチル、2,5-ジメチル-2,5-ジ(アダマンチルカルボニルオキシ)ヘキサン等のアダマンタン誘導体類；デオキシコール酸 $\alpha$ -ブチル、デオキシコール酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキシシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；リトコール酸 $\alpha$ -ブチル、リトコール酸 $\alpha$ -ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エトキシエチル、リトコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3-オキシシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類；アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジ $n$ -ブチル、アジピン酸ジ $\alpha$ -ブチル等のアルキルカルボン酸エステル類等が挙げられる。

これらの脂環族添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。脂環族添加剤の配合量は、アクリル系重合体100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が50重量部をこえると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

#### 【0040】

また、上記界面活性剤は、塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作

用を示す成分である。

このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン  $n$ -オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン  $n$ -ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341（信越化学工業（株）製）、ポリフローNo. 75，同No. 95（共栄社化学（株）製）、エフトップEF301，同EF303，同EF352（トーケムプロダクツ（株）製）、メガファックスF171，同F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430，同FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710，サーフロンS-382，同SC-101，同SC-102，同SC-103，同SC-104，同SC-105，同SC-106（旭硝子（株）製）等が挙げられる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。界面活性剤の配合量は、アクリル系重合体100重量部に対して、通常、2重量部以下である。

#### 【0041】

また、上記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。

このような増感剤としては、例えば、カルバゾール類、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類、フェノール類等が挙げられる。

これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。増感剤の配合量は、樹脂（A）100重量部に対して、好ましくは50重量部以下である。

さらに、上記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等が挙げられる。

#### 【0042】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、3～50重量%、好ましくは5～25重量%となるように、溶剤に溶解

したのち、例えば孔径0.2  $\mu\text{m}$ 程度のフィルターでろ過し組成物溶液として調製される。

上記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の環状のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

#### 【0043】

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸n-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が挙げられる。

#### 【0044】

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できるが、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチルから選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。

#### 【0045】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。特にコンタクトホールを形成するためのレジストとして有用である。

化学増幅型レジストにおいては、放射線照射により酸発生剤から発生した酸の作用によって、樹脂中の酸解離性基が解離して、カルボキシル基を生じ、その結

果、レジストの照射部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該照射部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理（以下、「PEB」という。）を行なったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に照射する。その際に使用される放射線としては、例えば、紫外線、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長157nm）、EUV（極紫外線、波長13nm等）等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線等を適宜選択して使用できるが、これらのうち遠紫外線、電子線が好ましい。また、照射量等の照射条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

本発明においては、高精度の微細パターンを安定して形成するために、照射後に加熱処理（以下、「PEB」という。）を行なうことが好ましい。このPEBにより、樹脂（A）中の酸解離性有機基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～170℃である。

本発明の感放射線性樹脂組成物は、PEB現像後さらにポストバークすることにより、コンタクトホールパターンサイズを精度良く縮小させることができる。

#### 【0046】

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等の開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等の開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

次いで、照射されたレジスト被膜をアルカリ現像液を用いて現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

上記アルカリ現像液としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。

上記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%をこえると、非照射部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

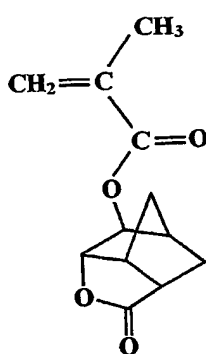
また、上記アルカリ性水溶液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0047】

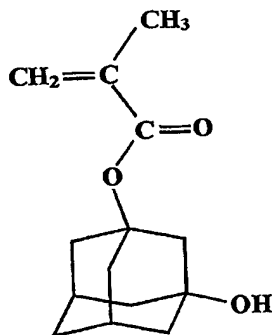
#### 【実施例】

##### 実施例1

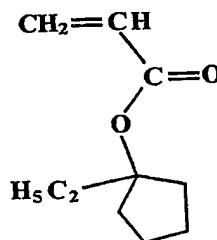
##### 【化6】



(4-1)



(4-2)



(4-3)

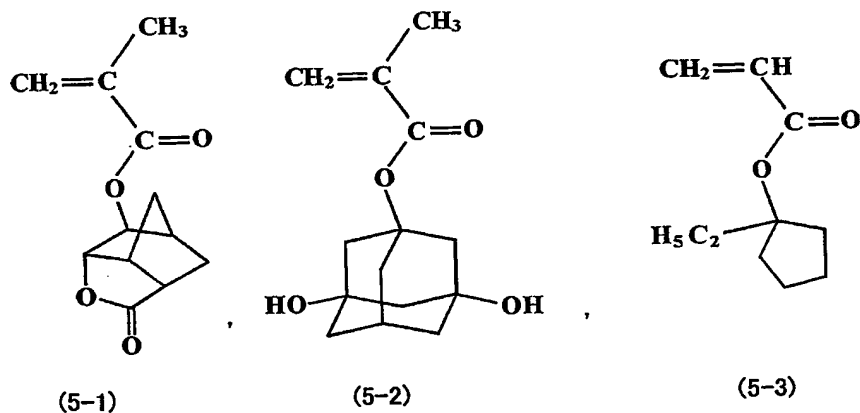
化合物(4-1) 55.00g (50mol%)、化合物(4-2) 11.70g (10mol%)、化合物(4-3) 33.31g (40mol%)を2-ブタノン200gに溶解し、さらにアズビスイソ吉草酸メチル4.56gを投入した単量体溶液を準備し、100gの2-ブタノンを投入した1000mlの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて4時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2-プロパノール/n

ーヘプタン=1/2の混合溶媒2000gへ投入し、析出した白色粉末を口別する。口別された白色粉末を2度2-プロパノール/ n-ヘプタン=1/2の混合溶媒400gにてスラリー上で洗浄した後、口別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の重合体を得た(72g、収率72%)。この重合体はMwが8500であり、化合物(4-1)、化合物(4-2)、化合物(4-3)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が<sup>13</sup>C NMRで測定した結果、53.7:11.1:35.2(mol%)の共重合体であった。この共重合体をアクリル系共重合体(A-1)とする。

【0048】

## 実施例2

### 【化7】



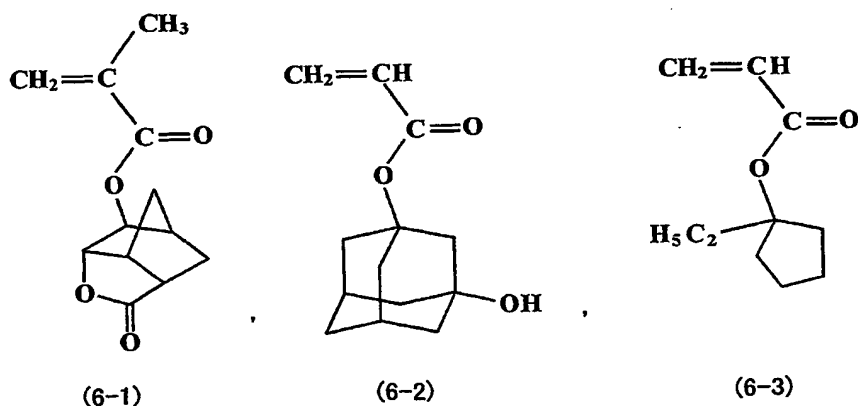
化合物(5-1) 54.57g(50mol%)、化合物(5-2) 12.9g(10mol%)、化合物(5-3) 33.04g(40mol%)を2-ブタノン200gに溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル4.52gを投入した単量体溶液を準備し、100gの2-ブタノンを投入した1000mlの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて4時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2-プロパノール/ n-ヘプタン=1/2の混合溶媒2000gへ投入し、析出した白色粉末を口別する。口別された白色粉末を2度2-プロパノール/ n-ヘプタン=1/2の混合

溶媒400gにてスラリー上で洗浄した後、口別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の重合体を得た(69g、収率69%)。この重合体はMwが8900であり、化合物(5-1)、化合物(5-2)、化合物(5-3)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が<sup>13</sup>C NMRで測定した結果、53.3:10.8:35.9(mol%)の共重合体であった。この共重合体をアクリル系共重合体(A-2)とする。

【0049】

### 実施例3

#### 【化8】



化合物(6-1) 55.38g(50mol%)、化合物(6-2) 11.08g(10mol%)、化合物(6-3) 33.54g(40mol%)を2-ブタノン200gに溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル4.59gを投入した単量体溶液を準備し、100gの2-ブタノンを投入した1000mlの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて4時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2-プロパノール/n-ヘプタン=1/2の混合溶媒2000gへ投入し、析出した白色粉末を口別する。口別された白色粉末を2度2-プロパノール/n-ヘプタン=1/2の混合溶媒400gにてスラリー上で洗浄した後、口別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の重合体を得た(65g、収率65%)。この重合体はMwが820

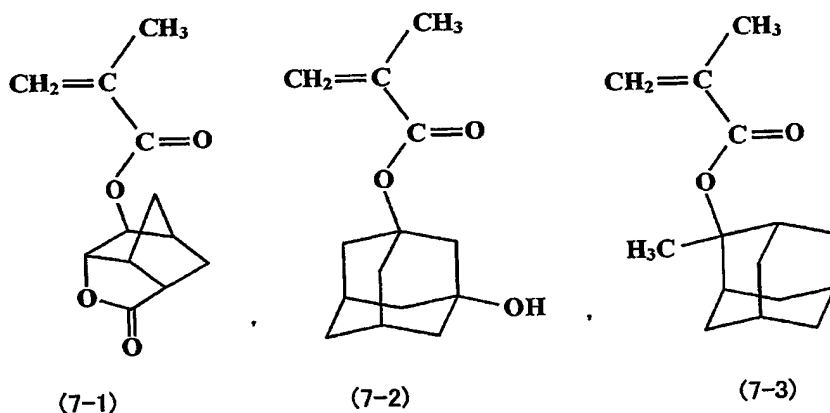


0であり、化合物(6-1)、化合物(6-2)、化合物(6-3)で表される繰返し単位、各繰返し単位の含有率が $^{13}\text{C}$  NMRで測定した結果、53.6:11.0:35.4(mol%)の共重合体であった。この共重合体をアクリル系共重合体(A-3)とする。

【0050】

比較例1

【化9】



化合物(7-1) 23.97 g (25 mol%)、化合物(7-2) 50.55 g (50 mol%)、化合物(7-3) 25.49 g (25 mol%)とを2-ブタノン200 gに溶解し、更にアゾビスイソ吉草酸メチル3.97 gを投入した単量体溶液を準備し、100 gの2-ブタノンを投入した1000 mlの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を5時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末を口別する。口別された白色粉末を2度400 gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、口別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の重合体を得た(74 g、収率74%)。この重合体はMwが9800であり、化合物(7-1)、化合物(7-2)、化合物(7-3)で表される繰返し単位、各繰返し単位の含有率が $^{13}\text{C}$  NMRで測定した結果、29.2:45.2:25.6(mol%)の共重合体であった。この共重合体をメタ

アクリル系共重合体（A-4）とする。

### 【0051】

実施例4～実施例6、比較例2

実施例1～実施例3、および比較例1で得られた各重合体と、以下に示す酸発生剤と、他の成分とを表1に示す割合で配合して各感放射線性樹脂組成物溶液を得た。得られた感放射線性樹脂組成物溶液について各種評価を行なった。評価結果を表2に示す。

酸発生剤（B）

（B-1）：トリフェニルスルホニウム・ノナフルオロー n-ブタンスルホネート

酸拡散制御剤（C）

（C-1）：トリエタノールアミン

溶剤（D）

（D-1）：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

（D-2）：シクロヘキサノン

評価方法

（1）感度1：

ArF光源にて露光を行なう場合、ウエハー表面に膜厚780オングストロームのARC29（（Brewer Science）社製）膜を形成したシリコンウエハー（ARC29）を用い、各組成物溶液を、基板上にスピンコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表2に示す条件でPBを行なって形成した膜厚0.34 $\mu$ mのレジスト被膜に、ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置（開口数0.55）を用い、マスクパターンを介して露光した。その後、表2に示す条件でPEBを行なったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃で60秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅0.16 $\mu$ mのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

（2）解像度1：

最適露光量で解像される最小のライン・アンド・スペースパターンの寸法を、解像度とした。

(3) 感度 2 :

A r F 光源にて露光を行なう場合、ウエハー表面に膜厚 780 オングストロームの A R C 29 ( ( B r e w e r S c i e n c e ) 社製) 膜を形成したシリコンウエハー ( A R C 29 ) を用い、各組成物溶液を、基板上にスピコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表 2 に示す条件で P B を行なって形成した膜厚  $0.34 \mu\text{m}$  のレジスト被膜に、ニコン製 A r F エキシマレーザー露光装置 (開口数 0.55) を用い、マスクパターン (6% ハーフトーンマスクを使用) を介して露光した。その後、表 2 に示す条件で P E B を行なったのち、2.38 重量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃ で 60 秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、マスクにおいて直径  $0.20 \mu\text{m}$  のコンタクトホールパターン (1 H 1 S) が直径  $0.16 \mu\text{m}$  のサイズになるような露光量 (マスクバイアス:  $-40 \text{ nm}$ ) を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

(4) 解像度 2 :

最適露光量で解像される最小のコンタクトホールパターンの寸法を、解像度とした。

(5) 放射線透過率:

組成物溶液を石英ガラス上にスピコートにより塗布し、表 2 に示した温度条件に保持したホットプレート上で表 2 に示した条件の間 P B を行なって形成した膜厚  $0.34 \mu\text{m}$  のレジスト被膜について、波長  $193 \text{ nm}$  における吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

(6) P E B 温度依存性:

表 2 の温度条件で感度 1 において  $0.16 \mu\text{m}$  のライン・アンド・スペースを解像する場合、その表 2 の P E B 温度を  $+2^\circ\text{C}$  および  $-2^\circ\text{C}$  変化させた場合の線幅変動の平均値を D とする。その場合の D が  $10 \text{ nm}/^\circ\text{C}$  以上の場合を不良とし、それ未満の場合を良好とした。

【0052】

【表1】

	実施例			比較例
	4	5	6	2
樹脂(部)				
A-1	100	-	-	-
A-2	-	100	-	-
A-3	-	-	100	-
A-4	-	-	-	100
酸発生剤(部)				
B-1	2	2	2	2
酸拡散制御剤(部)				
C-1	0.30	0.30	0.30	0.30
溶剤(部)				
D-1	600	600	600	450
D-2	-	-	-	150

【0053】

【表2】

	実施例			比較例
	4	5	6	2
製膜条件				
膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	0.34	0.34	0.34	0.34
基板の種類	ARC29	ARC29	ARC29	ARC29
PB				
温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	100	100	100	130
時間 (秒)	90	90	90	90
PEB				
温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	100	100	100	130
時間 (秒)	90	90	90	90
特性評価				
透過率 (%)	70	69	70	69
感度 1 ( $\text{J}/\text{m}^2$ )	243	253	248	292
感度 2 ( $\text{J}/\text{m}^2$ )	452	472	460	522
解像度 1 ( $\mu\text{m}$ )	0.14	0.14	0.14	0.15
解像度 2 ( $\mu\text{m}$ )	0.15	0.15	0.16	0.16
PEB温度依存性	良好	良好	良好	不良

【0054】

**【発明の効果】**

本発明のアクリル系共重合体を用いた感放射線性樹脂組成物は、活性放射線、特に、ArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストとして、放射線に対する透明性、解像度、感度等が高くかつレジストパターン形状も良好であるレジストとしての基本的性能を有しているだけでなく、第一に、エッチング耐性、エッチングの表面荒れ耐性が極めて高く、第二に、ポストバークによるコンタクトホールサイズの調整をすることが可能である。また、ポストバーク温度変動による線幅変動を少なくでき、今後さらに微細化が進むと予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用できる。

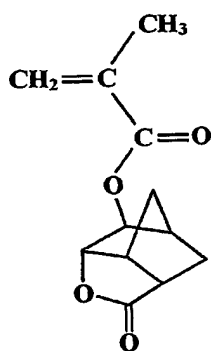
【書類名】 要約書

【要約】

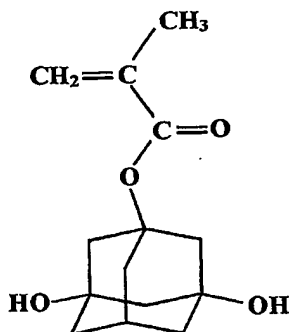
【課題】 特定の構造を有するアクリル系共重合体、およびこの重合体を用いることにより、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れ、特に、コンタクトホールおよびラインスペース形成に優れる。

【解決手段】 下記式(5-1)、式(5-2)および式(5-3)で表される繰り返し単位を含むアクリル系共重合体。

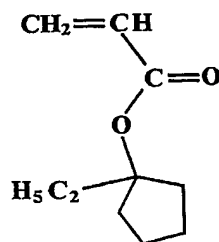
【化1】



(5-1)



(5-2)



(5-3)

【選択図】 無

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-330870
受付番号	50201723020
書類名	特許願
担当官	小松 清 1905
作成日	平成14年11月26日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成14年11月14日
【特許出願人】	
【識別番号】	000004178
【住所又は居所】	東京都中央区築地2丁目11番24号
【氏名又は名称】	ジェイエスアール株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100100251
【住所又は居所】	三重県桑名市噺町625番地 和気国際特許事務 所
【氏名又は名称】	和気 操

次頁無

特願 2002-330870

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 6日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2003年 9月 1日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号  
氏 名 J S R 株式会社